

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1011 U.S. PTO
10/035137
01/04/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年 1月17日

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-009372

出 願 人
Applicant(s):

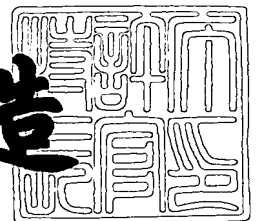
東京応化工業株式会社

#2
D.C.
5-9-02

2001年11月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3096898

【書類名】 特許願

【整理番号】 K21667

【提出日】 平成13年 1月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/023

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 栗原 政樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 鈴木 貴子

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 丸山 健治

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 新倉 聡

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

【氏名】 土井 宏介

【特許出願人】

【識別番号】 000220239

【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100057874

【弁理士】

【氏名又は名称】 會我 道照

【選任した代理人】

【識別番号】 100110423

【弁理士】

【氏名又は名称】 會我 道治

【選任した代理人】

【識別番号】 100071629

【弁理士】

【氏名又は名称】 池谷 豊

【選任した代理人】

【識別番号】 100084010

【弁理士】

【氏名又は名称】 古川 秀利

【選任した代理人】

【識別番号】 100094695

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 憲七

【選任した代理人】

【識別番号】 100077975

【弁理士】

【氏名又は名称】 望月 孜郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000181

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

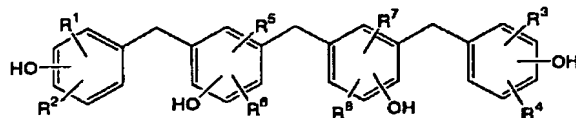
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型ホトレジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルカリ可溶性樹脂、(B) 下記一般式 (I)

【化1】

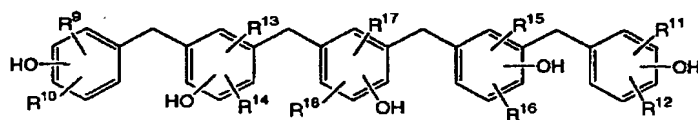


(I)

(式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基を表す)

で表される化合物、及び下記一般式 (II)

【化2】

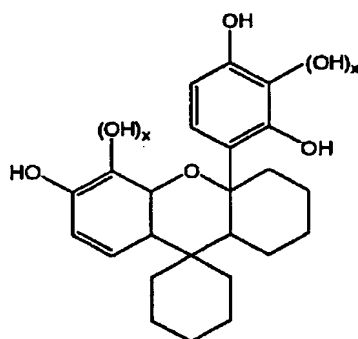


(II)

(式中、 $R^9 \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基、又はシクロヘキシル基を表す)

で表される化合物の中から選ばれる少なくとも1種の化合物とナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化物を含有する感光性成分 (キノンジアジドエステル化物)、及び (C) 下記一般式 (III)

【化 3】



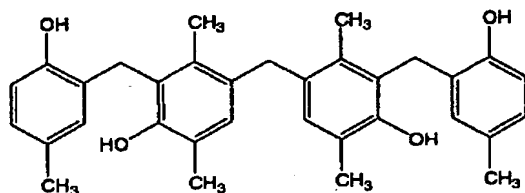
(III)

(式中、 x は、0又は1を表す)

で表わされる化合物の中から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する感度向上剤を含有することを特徴とするポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項 2】 前記一般式 (I) で表わされる化合物が下記式

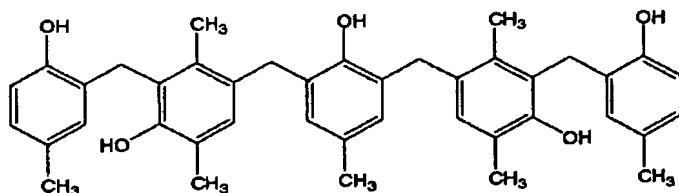
【化 4】



で表わされる化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項 3】 前記一般式 (II) で表わされる化合物が下記式

【化 5】

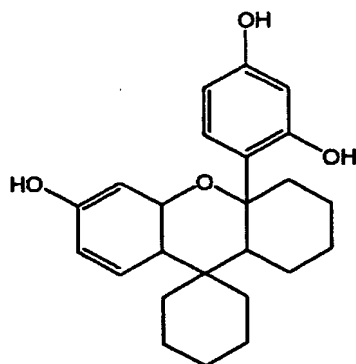


で表わされる化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のポジ型ホトレジスト

組成物。

【請求項 4】 前記一般式 (III) で表わされる化合物が下記式

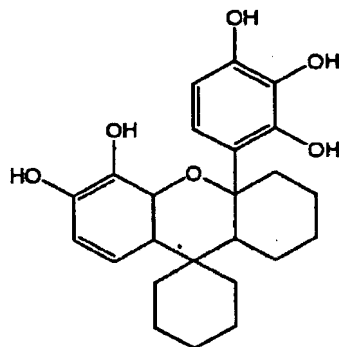
【化 6】



で表わされる化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【請求項 5】 前記一般式 (III) で表わされる化合物が下記式

【化 7】



で表わされる化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のポジ型ホトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感度、解像性に優れ、シュリンク現象の発生が少ないレジストパタ

ーンの形成に適したポジ型ホトレジスト組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

i 線 (3 6 5 n m) を用いたホトリソグラフィにおいて、ハーフミクロン以下、特に 0 . 3 5 μ m 以下の超微細な寸法のレジストパターンを形成可能なホトレジスト材料として、アルカリ可溶性ノボラック樹脂と非ベンゾフェノン系のナフトキノンジアジド基含有化合物 (感光性成分) とを含有してなるポジ型ホトレジスト組成物が種々提案されている。

例えば、特開平 6 - 1 6 7 8 0 5 号公報には、感光性成分として、4 ~ 7 核体のリニア型ポリフェノール化合物とナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化反応生成物を用いたポジ型ホトレジスト材料が、i 線露光プロセスに適する高解像性の材料であると報告している。

【 0 0 0 3 】

0 . 3 5 μ m 以下のレジストパターンの形成においては、K r F (2 4 8 n m) や A r F (1 8 9 n m) などの短波長の露光源を用いたホトリソグラフィが適するが、これらの露光源を利用する製造ラインの建設には多額の設備投資が必要とされており、それに費やした費用の回収が困難であるなどの問題を有する。

このことから、現在、主流となっている、i 線 (3 6 5 n m) 露光プロセスの延命化が切望されており、i 線用ホトレジスト材料を用いて、0 . 3 5 μ m 以下の超微細加工を行う方法が検討されている。

しかし、露光源の波長以下の寸法で、感度、解像性、焦点深度幅特性などの諸特性に優れるレジストパターンを形成することは困難とされており、例えば露光時の焦点深度 (D O F) を最適位置からサブミクロンの範囲でシフトさせたときに、レジストパターンが長さ方向に収縮する現象、いわゆる「シュリンク」が生じるなどの問題がある。これは、規則的なラインアンドスペース (L & S) からなるレジストパターンの両端部分や、孤立パターン (I s o パターン) や不規則な形のレジストパターンを形成する場合に多く見られることから、複雑な回路パターンを有するロジック系 I C などを製造する場合においては、歩留まりの良い製造が困難であるなどの問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

したがって本発明の目的は、上記のような従来の課題を解決し、 $0.35\mu\text{m}$ 以下の超微細なレジストパターンを形成する場合においても、感度、解像性に優れ、DOFを振った時のシュリンクの発生が少ないレジストパターンを形成可能なポジ型ホトレジスト組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

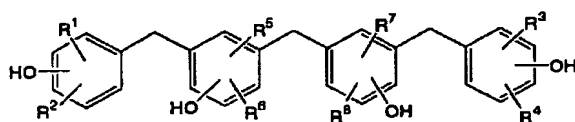
本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究した結果、アルカリ可溶性樹脂、特定のキノンジアジドエステル化物（感光性成分）、及び特定の化合物（感度向上剤）を含有してなるポジ型ホトレジスト組成物が、感度、解像性に優れ、かつシュリンクの発生が少ないことを見出し、本発明を完成することができた。

【0006】

本発明は、（A）アルカリ可溶性樹脂、（B）下記一般式（I）

【0007】

【化8】



(I)

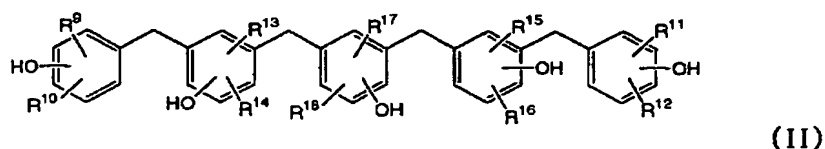
【0008】

（式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基を表す）

で表される化合物、及び下記一般式（II）

【0009】

【化 9】



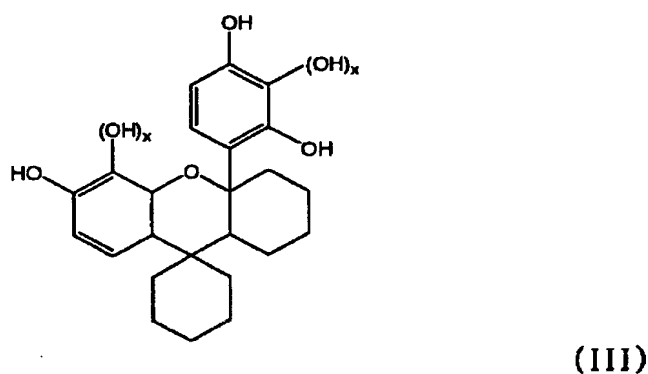
【0010】

(式中、 $R^9 \sim R^{18}$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～3のアルキル基、又はシクロヘキシル基を表す)

で表される化合物の中から選ばれる少なくとも1種の化合物とナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化物を含有する感光性成分(キノンジアジドエステル化物)、及び(C)下記一般式(III)

【0011】

【化10】



【0012】

(式中、 x は、0又は1を表す)

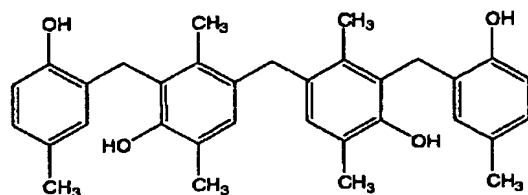
で表わされる化合物の中から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する感度向上剤を含有することを特徴とするポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。

【0013】

また本発明は、前記一般式(I)で表わされる化合物が下記式

【0014】

【化 1 1】



【0015】

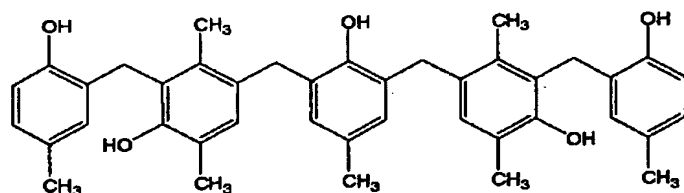
で表わされる化合物であることを特徴とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。

【0016】

また本発明は、前記一般式 (II) で表わされる化合物が下記式

【0017】

【化 1 2】



【0018】

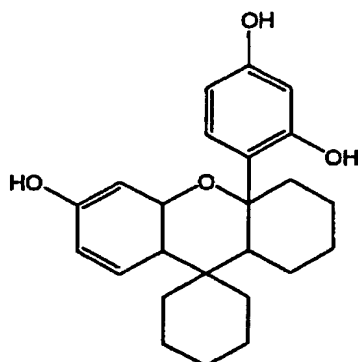
で表わされる化合物であることを特徴とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。

【0019】

また本発明は、前記一般式 (III) で表わされる化合物が下記式

【0020】

【化 13】



【0021】

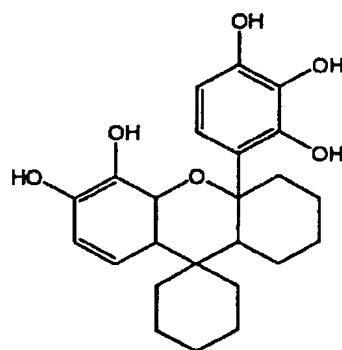
で表わされる化合物であることを特徴とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。

【0022】

また本発明は、前記一般式 (III) で表わされる化合物が下記式

【0023】

【化 14】



【0024】

で表わされる化合物であることを特徴とする前記のポジ型ホトレジスト組成物を提供するものである。

【0025】

なお、前記一般式 (III) で表わされる化合物の一種が、特許第 262999

0号公報に感度向上剤として開示されているが、本発明における前記一般式(I)および/または一般式(II)で表わされる化合物と、一般式(III)で表わされる化合物との組み合わせは、従来技術には何ら開示されていない。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

(A) 成分 (アルカリ可溶性樹脂)

(A) 成分としてのアルカリ可溶性樹脂は、特に制限されるものでなく、ポジ型ホトレジスト組成物において被膜形成物質として通常用いられ得るものの中から任意に選ぶことができ、好ましくは、芳香族ヒドロキシ化合物とアルデヒド類またはケトン類との縮合反応生成物、ポリヒドロキシスチレンおよびその誘導体等を挙げることができる。

【0027】

前記芳香族ヒドロキシ化合物としては、例えばフェノール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-クレゾール等のクレゾール類；2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール等のキシレノール類；*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-エチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2, 3, 5-トリエチルフェノール、4-*tert*-ブチルフェノール、3-*tert*-ブチルフェノール、2-*tert*-ブチルフェノール、2-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、2-*tert*-ブチル-5-メチルフェノール等のアルキルフェノール類；*p*-メトキシフェノール、*m*-メトキシフェノール、*p*-エトキシフェノール、*m*-エトキシフェノール、*p*-プロポキシフェノール、*m*-プロポキシフェノール等のアルコキシフェノール類；*o*-イソプロペニルフェノール、*p*-イソプロペニルフェノール、2-メチル-4-イソプロペニルフェノール、2-エチル-4-イソプロペニルフェノール等のイソプロペニルフェノール類；フェニルフェノール等のアリールフェノール類；4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール等のポリヒドロキシフェノール類等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を

組み合わせて用いてもよい。

【0028】

前記アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、トリメチルアセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、シクロヘキサンアルデヒド、フルフラール、フリルアクロレイン、ベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、ケイ皮酸アルデヒド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのアルデヒド類の中では、入手のしやすさからホルムアルデヒドが好ましいが、特に耐熱性を向上させるためにはヒドロキシベンズアルデヒド類とホルムアルデヒドを組み合わせて用いるのが好ましい。

【0029】

前記ケトン類として、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジフェニルケトン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせて用いてもよい。さらにまた、アルデヒド類とケトン類とを適宜組み合わせて用いてもよい。

【0030】

前記芳香族ヒドロキシ化合物とアルデヒド類またはケトン類との縮合反応生成物は、酸性触媒の存在下公知の方法で製造することができる。その際の酸性触媒としては、塩酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、パラトルエンスルホン酸等を使用することができる。

【0031】

前記ポリヒドロキシスチレンおよびその誘導体としては、例えばビニルフェノールの単独重合体、ビニルフェノールとこれと共重合し得るモノマーとの共重

合体等が挙げられる。このモノマーとしては、例えばアクリル酸誘導体、アクリロニトリル、メタクリル酸誘導体、メタクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-クロロスチレン等のスチレン誘導体が挙げられる。

【0032】

中でも本発明において好適な(A)成分としてのアルカリ可溶性樹脂は、重量平均分子量(M_w)2000~20000、とくには3000~12000のアルカリ可溶性ノボラック樹脂が好ましい。またアルカリ可溶性樹脂は、分散度(M_w/M_n)が2~5が好ましい。中でも、*m*-クレゾール、*p*-クレゾールとホルムアルデヒドとの縮合反応により得られるアルカリ可溶性ノボラック樹脂、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 3, 5-トリメチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮合反応により得られるアルカリ可溶性ノボラック樹脂を用いると、感度が高く露光余裕度が広いポジ型ホトレジスト組成物を調製でき、好ましい。

【0033】

(B)成分(感光性成分)

本発明においては、(B)成分(感光性成分)として、前記一般式(I)及び前記一般式(II)で表される化合物の中から選ばれる少なくとも1種の化合物とナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化物(以下、キノンジアジドエステル化物という)を用いる。これにより解像性に優れたポジ型ホトレジスト組成物を提供することができる。

なお、一般式(I)のキノンジアジドエステル化物の平均エステル化率は25~90%、好ましくは45~75%であり、25%未満では残膜率及び解像性が低下し、90%を超えると、感度の低下が著しく、また現像残さ(スカム)が増加するので好ましくない。

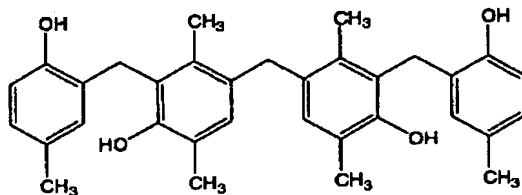
一方、一般式(II)のキノンジアジドエステル化物の平均エステル化率は20~90%、好ましくは30~80%であり、20%未満では残膜率及び解像性が低下し、90%を超えると、感度の低下が著しく、また現像残さ(スカム)が増加するので好ましくない。

【0034】

中でも (B) 成分 (感光性成分) として、前記一般式 (I) で表わされる化合物が下記式

【0035】

【化15】



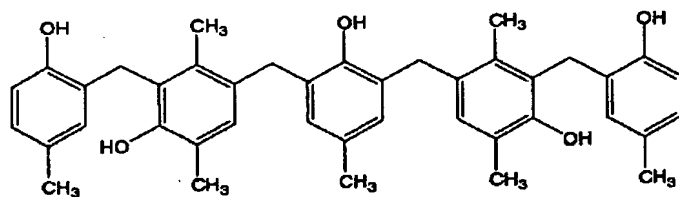
【0036】

で表わされる化合物である場合に、感度、解像性に一層優れ、かつシュリンクの発生が少ないポジ型ホトレジスト組成物を提供することができ好ましい。

【0037】

また、前記一般式 (II) で表わされる化合物が下記式

【化16】



【0038】

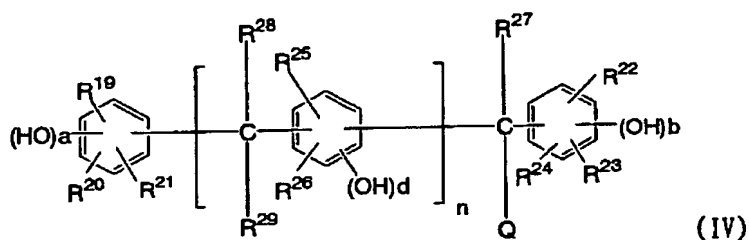
で表わされる化合物である場合に、感度、解像性に一層優れ、かつシュリンクの発生が少ないポジ型ホトレジスト組成物を提供することができ好ましい。

【0039】

なお本発明において、(B) 感光性成分として前記一般式 (I) 及び (II) で表される化合物の他に、必要に応じて他のキノンジアジドエステル化物も用いることができる。このようなキノンジアジドエステル化物としては、例えば、下記一般式 (IV)

【0040】

【化17】

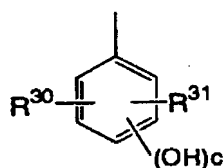


【0041】

[式中、 $R^{19} \sim R^{26}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシル基、またはシクロアルキル基を表し； $R^{27} \sim R^{29}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基を表し；Qは水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、 R^{27} と結合し、炭素原子鎖3～6のシクロ環、または下記の化学式で表される残基

【0042】

【化18】



【0043】

(式中、 R^{30} および R^{31} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシル基、またはシクロアルキル基を表し；cは1～3の整数を示す)を表し；a、bは1～3の整数を表し；dは0～3の整数を表し；nは0～3の整数を表す]

で表されるポリフェノール化合物(リニア状3核体、リニア状4核体、リニア状5核体、トリスフェノール状ポリフェノール化合物等を含むが、一般式(I)および(II)で表わされる化合物は含まない)のキノンジアジドエステル化物が挙

げられる。

【 0 0 4 4 】

これらの他のキノンジアジドエステル化物を用いる場合、その配合量は、(B)成分中、75重量%以下、特には50重量%以下が好ましく、75重量%を超えると解像性が著しく劣り好ましくない。

【 0 0 4 5 】

本発明の組成物において、(B)成分の配合量は、(A)成分であるアルカリ可溶性樹脂と下記で説明する(C)成分との合計量に対し20～60重量%、好ましくは30～50重量%の範囲で選ぶのがよい。(B)成分の配合量が20重量%未満であるとパターンに忠実な画像が得られず、転写性も低下する傾向にある。一方、(B)成分の配合量が60重量%を上回ると感度劣化と形成されるレジスト膜の均質性が低下し、解像性が劣化する傾向にある。

【 0 0 4 6 】

(C)成分(感度向上剤)

本発明における感度向上剤(増感剤)とは、分子量1000以下程度のフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性の低分子化合物である。

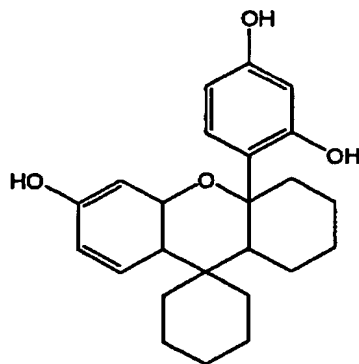
本発明では、前記の特定のキノンジアジドエステル化物と共に、(C)感度向上剤として、前記一般式(III)で表される特定の化合物を用いることにより、高解像性を有し、かつシュリンクの発生が少ないポジ型ホトレジスト組成物を提供でき、ロジック系ICの様な、複雑な回路パターンを形成する分野に適する。

【 0 0 4 7 】

とくに、(C)成分として前記一般式(III)で表わされる化合物が下記式

【 0 0 4 8 】

【化19】



【0049】

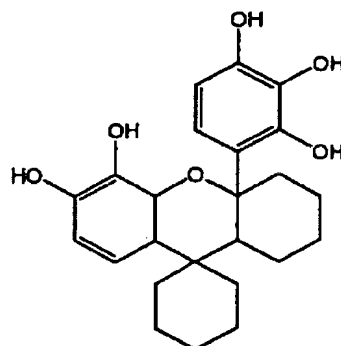
で表わされる化合物である場合に、感度、解像性に一層優れ、かつシュリンクの発生が少ないポジ型ホトレジスト組成物を提供することができ好ましい。

【0050】

また、前記一般式 (III) で表わされる化合物が下記式

【0051】

【化20】



【0052】

で表わされる化合物である場合に、感度、解像性に一層優れ、かつシュリンクの発生が少ないポジ型ホトレジスト組成物を提供することができ好ましい。

【0053】

(C) 成分としては、上記一般式 (III) で表される化合物の₁₀に、他のフェ

ノール性水酸基を有するアルカリ可溶性の低分子化合物も用いることができる。

例えば、前記一般式 (IV) で表されるポリフェノール化合物を用いることができ、例えば 2, 6-ビス (2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルメチル)-4-メチルフェノール、ビス (4-ヒドロキシ-2, 3, 5-トリメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、1, 4-ビス [1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] ベンゼン、2, 4-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルメチル)-6-メチルフェノール、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス (4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、1-[1-(4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル]-4-[1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1-[1-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル]-4-[1, 1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、2, 6-ビス [1-(2, 4-ジヒドロキシフェニル) イソプロピル]-4-メチルフェノール、4, 6-ビス [1-(4-ヒドロキシフェニル) イソプロピル] レゾルシン、4, 6-ビス (3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニルメチル) ピロガロール、4, 6-ビス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルメチル) ピロガロール、2, 6-ビス (3-メチル-4, 6-ジヒドロキシフェニルメチル)-4-メチルフェノール、2, 6-ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルメチル)-4-メチルフェノール、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン等が挙げられる。

【0054】

このような他のフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性の低分子化合物を用いる場合、その配合量は、(C) 成分中、75重量%以下、特には50重量%以下が好ましく、75重量%を超えるとシュリンクの発生を抑制する効果が低くなり好ましくない。

【0055】

(C) 成分の配合量は、(A) 成分であるアルカリ可溶性樹脂に対し20~5

0 重量%、好ましくは 3 0 ~ 4 0 重量%の範囲がよい。

【 0 0 5 6 】

本発明の組成物には、さらに必要に応じて、相容性のある添加物、ハレーション防止のための紫外線吸収剤、例えば 2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、4 - ジメチルアミノ - 2', 4' - ジヒドロキシベンゾフェノン、5 - アミノ - 3 - メチル - 1 - フェニル - 4 - (4 - ヒドロキシフェニルアゾ) ピラゾール、4 - ジメチルアミノ - 4' - ヒドロキシアゾベンゼン、4 - ジエチルアミノ - 4' - エトキシアゾベンゼン、4 - ジエチルアミノアゾベンゼン、クルクミンなど、またストリエーション防止のための界面活性剤、例えばフロラード FC - 4 3 0、FC 4 3 1 (商品名、住友 3 M (株) 製)、エフトップ EF 1 2 2 A、EF 1 2 2 B、EF 1 2 2 C、EF 1 2 6 (商品名、トーケムプロダクツ (株) 製) 等のフッ素系界面活性剤などを本発明の目的に支障のない範囲で添加含有させることができる。

【 0 0 5 7 】

また本発明の組成物は、(A) ~ (C) 成分および各種添加成分とを、適当な溶剤に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、従来のポジ型ホトレジスト組成物に用いられる溶剤を挙げることができ、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2 - ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；および乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。とくにアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2 - ヘプタノン等のケトン類；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピル

ピン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類が好ましい。

【 0 0 5 8 】

本発明の組成物の好適な使用方法について一例を示すと、まず、(A)成分、(B)成分および(C)成分、並びに必要なに応じて添加される各種成分を、前記したような適当な溶剤に溶解し、これをスピナー等でシリコンウェーハ、あるいは反射防止膜が形成された支持体上に塗布し、乾燥して感光層を形成させ、次いで所望のマスクパターンを介して露光する。次にこれを現像液、例えば1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液のようなアルカリ性水溶液に浸漬すると、露光部が溶解除去されてマスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

【 0 0 5 9 】

【実施例】

以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明する。

ポジ型ホトレジスト組成物の諸物性は次のようにして求めた。

(1) 感度：

試料をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、これをホットプレート上で90℃、90秒間乾燥して膜厚1.0 μm のレジスト膜を得た。この膜にラインアンドスペースが1:1の0.35 μm レジストパターン対応のマスク(レチクル)を介して縮小投影露光装置NSR-2005i10D(ニコン社製、NA=0.57)を用いて、0.1秒から0.01秒間隔で露光したのち、110℃、90秒間のPEB(露光後加熱)処理を行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で23℃にて60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥したとき、0.35 μm レジストパターンのラインアンドスペース幅が1:1に形成される最適露光時間(Eop)を感度としてミリ秒(ms)単位で表した。

(2) 解像性：

0.35 μm のマスクパターンを再現する露光量における限界解像度で表した。

(3) シュリンク評価：

試料をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、これをホットプレート上で90℃、9.0秒間乾燥して膜厚1.0μmのレジスト膜を得た。この膜にラインアンドスペースが1:1の、幅0.35μm、長さ1.0μmのレジストパターンが横方向に5本並んだ状態のレジストパターンを形成するのに対応したマスク（レチクル）を介し、縮小投影露光装置NSR-2005i10D（ニコン社製、NA=0.57）を用いて露光した。

なお、上記の露光は、露光焦点を最適焦点位置からマイナス側（基板の上方向側）に1.0μmシフトした状態で、上記最適露光時間（Eop）において行った。

露光後、110℃、90秒間のPEB（露光後加熱）処理を行い、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で23℃にて60秒間現像し、30秒間水洗して乾燥したとき、5本並んだレジストパターンの内、両端のレジストパターンについて、その縦方向の長さの寸法の変化をシュリンク評価として評価した。

【0060】

なお、当該シュリンク評価は、縦方向の長さの寸法の変化が、

$0.9\mu\text{m} \leq \text{「縦方向の長さの寸法の変化」} \leq 1.0\mu\text{m}$ の範囲であり、ほとんどシュリンクがなかったものを◎、

$0.8\mu\text{m} \leq \text{「縦方向の長さの寸法の変化」} < 0.9\mu\text{m}$ の範囲であり、ややシュリンクが確認されたものを○、

$0.7\mu\text{m} \leq \text{「縦方向の長さの寸法の変化」} < 0.8\mu\text{m}$ の範囲であったものを△、

「縦方向の長さの寸法の変化」 $< 0.7\mu\text{m}$ の範囲であったものを×として評価した。

【0061】

実施例1

（A）成分：

アルカリ可溶性樹脂 100重量部

[m-クレゾール/p-クレゾール/2, 3, 5-トリメチルフェノール=35/40/25 (仕込みモル比) のノボラック樹脂 (縮合剤: ホルムアルデヒド、ポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) = 5000、分散度 (M_w/M_n) = 3.0) と m-クレゾール/p-クレゾール=42.5/57.5 (仕込みモル比) のノボラック樹脂 (縮合剤: ホルムアルデヒド、 M_w = 5000、 M_w/M_n = 3.0) との 50/50 (重量比) 混合物]

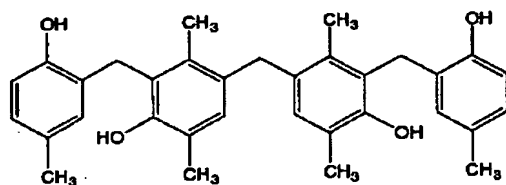
(B) 成分:

b 1 50 重量部

[b 1: 下記フェノール化合物 1 モルと 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライド (5-NQD) 2 モルとの反応生成物 (エステル化率: 50 %)]

【0062】

【化 21】



【0063】

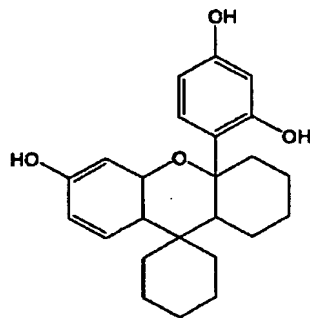
(C) 成分:

c 1 30 重量部

[c 1: 下記化合物]

【0064】

【化 2 2】



【0 0 6 5】

上記 (A) ~ (C) を混合溶媒〔乳酸エチル／酢酸ブチル＝9／1 (重量比)〕26重量部に溶解した後、これを孔径0.2 μ mのメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0 0 6 6】

実施例2～7及び比較例1～5

(B) および (C) 成分を下記表1に記載したものに代えた以外は実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0 0 6 7】

【表 1】

表 1

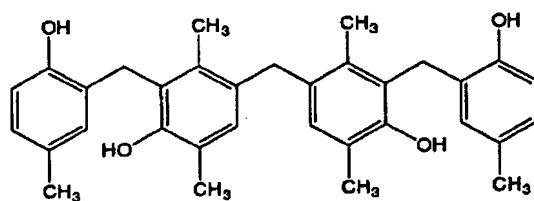
実施例	(B) 成分 〔配合比 (重量%) 〕	(C) 成分 〔配合比 (重量%) 〕
1	b 1 (100)	c 1 (100)
2	b 2 (100)	c 1 (100)
3	b 1 (100)	c 2 (100)
4	b 1 / b 3 (80 / 20)	c 1 (100)
5	b 1 / b 4 (80 / 20)	c 1 (100)
6	b 1 (100)	c 1 / c 3 (50 / 50)
7	b 1 (100)	c 1 / c 4 (50 / 50)
比較例 1	b 1 (100)	c 5 (100)
2	b 1 (100)	c 6 (100)
3	b 1 (100)	c 7 (100)
4	b 5 (100)	c 1 (100)
5	b 6 (100)	c 1 (100)

【0068】

b 1 : 下記フェノール化合物 1 モルと 5 - N Q D 2 モルとの反応生成物 (エステル化率 : 50%)]

【0069】

【化 2 3】

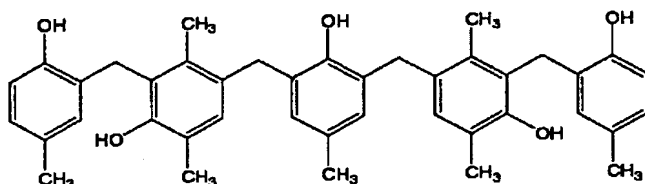


【0070】

b 2 : 下記フェノール化合物 1 モルと 5-NQD 2 モルとの反応生成物 (エステル化率 : 40%)]

【0071】

【化 24】

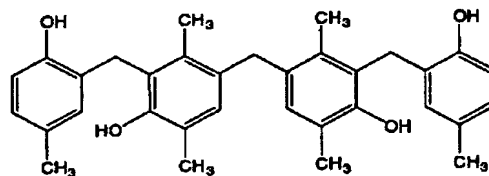


【0072】

b 3 : 下記フェノール化合物 1 モルと 5-NQD 3 モルとの反応生成物 (エステル化率 : 75%)]

【0073】

【化 25】

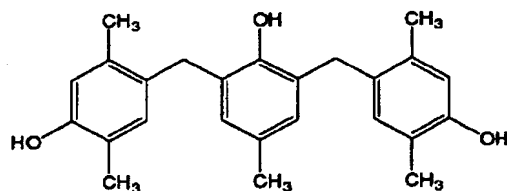


【0074】

b 4 : 下記フェノール化合物 1 モルと 5-NQD 2 モルとの反応生成物 (エステル化率 : 67%)]

【0075】

【化 26】



【0076】

b5: 2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン1モルと5-NQD2モルとの反応生成物（エステル化率：67%）]

【0077】

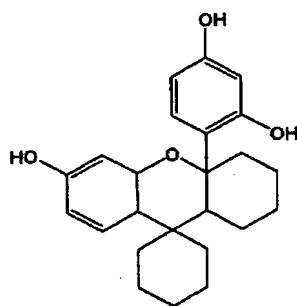
b6: 2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1モルと5-NQD3モルとの反応生成物（エステル化率：75%）]

【0078】

c1: 下記化合物

【0079】

【化27】

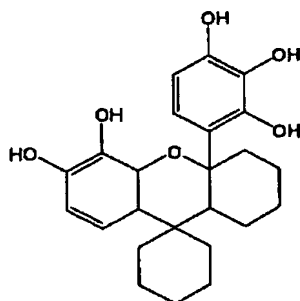


【0080】

c2: 下記化合物

【0081】

【化28】

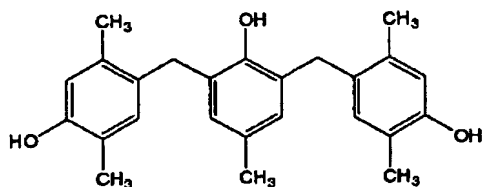


【0082】

c 3 : 下記化合物

【0083】

【化29】

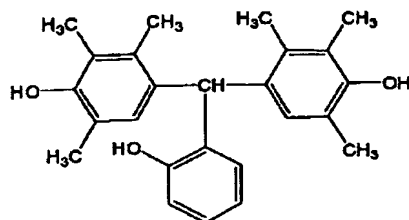


【0084】

c 4 : 下記化合物

【0085】

【化30】

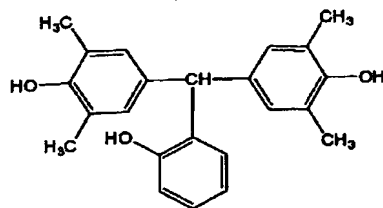


【0086】

c 5 : 下記化合物

【0087】

【化31】

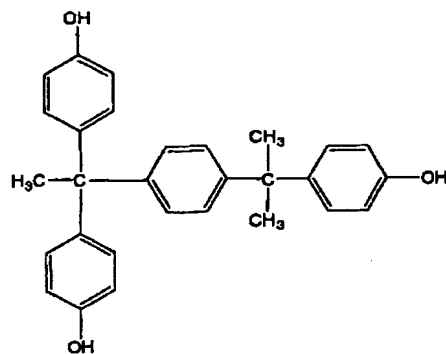


【0088】

c 6 : 下記化合物

【0089】

【化32】

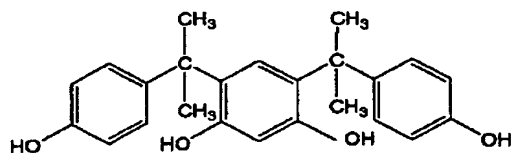


【0090】

c 7 : 下記化合物

【0091】

【化33】



【0092】

【表 2】

表 2

実施例	感度 (ms)	解像性 (μm)	シュリンク評価
1	400	0.30	◎
2	430	0.30	◎
3	380	0.30	◎
4	430	0.30	○
5	430	0.30	○
6	415	0.28	◎
7	415	0.30	○
比較例 1	430	0.32	△
2	400	0.32	△
3	430	0.32	△
4	300	0.60	×
5	300	0.60	×

【0093】

表2の結果から明かな通り、特定の感光剤と感度向上剤とを含有してなるホトレジスト組成物は、シュリンクの発生がなく、感度、および解像性に優れていることが分かった。

【0094】

【発明の効果】

本発明によれば、 $0.35\mu\text{m}$ 以下の超微細なレジストパターンを形成する場合においても、感度、解像性に優れ、DOFを振った時のシュリンクの発生が少ないレジストパターンを形成可能なポジ型ホトレジスト組成物が提供される。

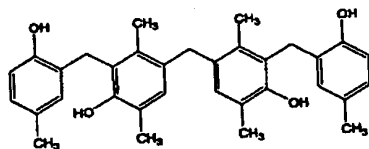
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 感度、解像性に優れ、シュリンクの発生が少ないポジ型ホトレジスト組成物の提供。

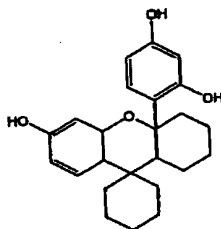
【解決手段】 (A) アルカリ可溶性樹脂、(B) 下記式

【化1】



キノンジアジドエステル化物、及び (C) 下記式

【化2】



を含む組成物。

【選択図】

なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000220239]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
氏 名	東京応化工業株式会社